

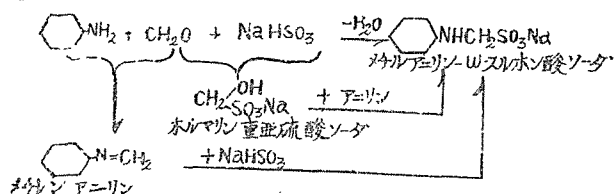
# アミノ・アゾベンゾール・パラ・スルホン酸 の製造研究 (第2報)

西 鉄 之 輔

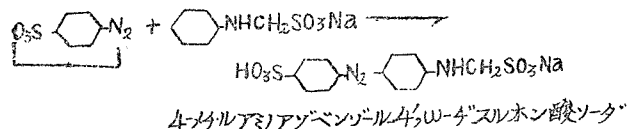
工学部 応用化学科

堅牢直接染料の重要中間体である アミノ・アゾベンゾール・パラ・スルホン酸の製造に關し先にサッカリン製造時の副産物パラ・トルオールスルホクロッドを利用する法を報告した<sup>1)</sup>、今回著者はパラ・トルオールスルホクロッドより更に低廉なホルマリン及び重亜硫酸ソーダを使用する次の工程の方法<sup>2)</sup>を研究し比較的好収率で純アミノ・アゾベンゾール・パラ・スルホン酸を製造した。

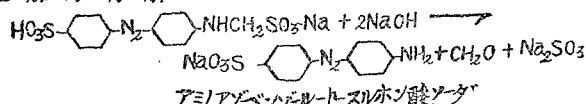
## I 縮 合



## II カ ッ プ リ ン グ



## III 加 水 分 解



蟻酸を除去した後定量した(16%)

(b) 操作 150ccの四つ口フラスコに攪拌冷却下に0.1モルの原料即ちアニリン9.3g及びホルマリン20gを注加すれば25~30°Cに発熱、乳化し次に淡黄色の油が上層に浮上し來り最後に泥状結晶が沈降してくる。表記条件下加熱攪拌反応せしめ放冷後生ずる結晶生成物を吸引濾過すれば約11gを得る。これをベンゾール30ccに煮沸溶解し不溶部分(M.P. 210°C, 約1.5g, このものは重亜硫酸ソーダと反応せず)を温濾過後析出する結晶M.P. 140°CをI精製品とし、その母液より溶媒を回収した後得られる結晶物M.P. 136°CをII製品とした結果は第1表の如くなる。

第1表 (理論収量10.5g)

実験 No.	注加法	注加時間, min	温度 °C	反応時間, hr	温度 °C	I 精製品収量, g (率 (%)	II 製品収量 g	総 収 量 g
1	A → F	10	13	1.5 1.5	13 80	5.05 (48)	3.75	8.80
2	F → A	1	13	3.0	13	4.50 (43)	3.00	7.50

## 実 験 の 部

### I メチル・アニリン-ω-スルホン酸の製法

これには(A)アンヒドロホルムアルデヒド・アニリン(モノメチレンアニリン)<sup>3)</sup>に重亜硫酸ソーダを作用せしむる法<sup>4)</sup>と(B)ホルムアルデヒド・重亜硫酸ソーダにアニリンを作用せしむる法<sup>5)</sup>がある。

(1) モノメチレンアニリンの製法

(a) 原料アニリンは蒸溜精製した。ホルマリンは

3	A × F	1	13	1.0 2.5	13 50	4.60 (44)	4.03	8.63
4	〃	1	13	1.0 1.2	13 50	4.00 (38)	4.85	8.85
5	〃	1	5	5.5	13	2.05 (19)	5.60	7.65
6	〃	1	13	0.5 2.5	13 60	—	—	—
7	〃	1	13	3	13	—	—	—

A → F : アニリンをホルマリンに注加

F → A : ホルマリンをアニリンに注加

A × F : アニリンとホルマリンを同時注加

実験6はボーメ40度苛性ソーダ2.1g

実験7は蟻酸4.6gを助剤に使用したが共に本操作では結晶を取出し得なかつた。

以上の結果より1, 苛性ソーダ或は蟻酸の添加は結果不良である。2、原料の注加方法は餘り影響はない。3、反応は常溫1.5時間, 80°C 1.5時間が良いが最適条件(実験1)にても精製品の收率50%に達しない。

## (2) モノメチレン・アニリンよりメチル・アニリン-ω-スルホン酸の製法

精製モノメチレンアニリン10.5g(或はⅡ製品)を30%重亜硫酸ソーダ50g中に攪拌下に注加し、1時間を要し80~90°Cに昇溫し、同溫度に1時間攪拌し不溶物を溫濾過除去すれば濾液より冷却にて光沢あるメチル・アニリン-ω-スルホン酸ソーダ17g(81%)或はⅡ製品より12.8g(61%)が得られる。

以上の結果より(A)法は收率不良である。従つて(B)法によるメチル・アニリン-ω-スルホン酸の製法を調べた結果好收率を得た。

## (3) (B) 法即ちホルムアルデヒド重亜硫酸ソーダにアニリンを作用せしむる法

(a) 原料ホルマリン(分析結果35%)重亜硫酸ソーダ粉末状(80%純度)或は30%溶液(分析結果)を夫々使用した。

(b) 試薬の量、反応溫度及び時間の影響300cc三つ口フラスコ中に第2表記載のホルマリンを入れ攪拌下に70ccの水に表記重亜硫酸ソーダを溶解し注加しホルムアルデヒド重亜硫酸ソーダを生成せしめ0.3モルのアニリンを注加反応せしめ生ずる銀光沢のメチル・アニリン-ω-スルホン酸ソーダを吸引濾過、乾燥器中で乾燥、秤量收量とし、母液は食塩20gを加え溶解後放置し析出する結晶も乾燥秤量した。

### 分 折

試料 0.0994g 芒硝 0.0323g Na 実験値 10.52%  
C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NSO<sub>3</sub>Na Na 計算値 11.00%

第2表 (理論收量62.7g)

実験 No.	ホルマ リン g	重亜硫 酸ソー ダ g	注加時間 溫度 min., °C	反応時間 溫度 min., °C	アニリン注加 時間, 溫度 min., °C	反応時間 溫度 min., °C	收量(收率) g (%)	塩析 量 g	品位 良否 ○×
1	30	45	10 35	15 ~50 15 50	5 50	30 75	62 (99)	5	×

2	32	34	30	30	15 ~50 15 50	10	30	30	75	36 (58)	—	×	
3	26	34	10	35	30 ~55 35 55	5	55	30	60 ~90	55 (88)	18	×	
4	26	39	20	35	20 ~55 15 55	5	55	30	60 ~90	60 (96)	4.9	不良×	
5	26	39	5	40	30	40	5	50	15	55	56 (89)	6.5	良○
6	26	39	5	40	30	40	5	50	40	55 ~60	63 (100)	3.9	良○

アニリンは28g, ホルマリンは26g, 重亜硫酸ソーダは39gが夫々0.3モル。

上の結果よりホルマリン及び重亜硫酸ソーダは正確に計算量を用いるが良く、両者を共に過剰に使用する時は品位が低下する。重亜硫酸ソーダが不足しホルマリン過剰の時は収量、品位共に減少する。ホルマリンと重亜硫酸ソーダの反応は40°C, 30分が良い。ホルマリン重亜硫酸ソーダとアニリンの反応は55~60°C, 40分が良い。75°C以上長時間の反応は製品の品位を低下する恐れがある(第3表参照)

(C) 最適条件 500cc三つ口フラスコにホルマリン(35%)43gを入れ強撹拌下に重亜硫酸ソーダ(80%)65gを水100ccに30°C以下で溶解し不溶物を濾別した溶液を5分間に注加すれば発熱し20°Cとなる。10分後50°Cに加熱し、同温度でアニリン46.5gを5分間に注加すると始め乳濁するが5~10分後透明となり5~10分後板状銀光沢の結晶が析出し始め更に30分後には概ね反応は終結する。次に食塩25gを加え、冷却、吸引濾過、真空乾燥すれば108g(収率100%)の殆んど純粹のメチル・アニリン- $\omega$ -スルホン酸ソーダが得られる。

## II 4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -ジスルホン酸の製法

(1) 原料 スルファニール酸; 武田製化学用亜硝酸ソーダ(83.9%)濃塩酸(32.7%)工業用、醋酸ソーダ結晶: 日本試薬製一級品を夫々使用した。

(2) メチル・アニリン- $\omega$ -スルホン酸(M.  $\omega$ . S酸と略記する) ソーダの純度の影響、スルファニール酸10.5g(0.05モル)をジアゾ化し(235cc)第2表の実験で得たM.  $\omega$ . S酸ソーダ10.5gを水40ccに溶解し不溶物を濾過後醋酸ソーダ2gを加えた溶液に20分間に注加、0°Cに3時間カップリングせしめて析出する4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -ジスルホン酸を吸引濾過、乾燥し秤量収量とした。

第3表 (理論収量19.65g)

実験 No.	M $\omega$ S酸ソーダ 製法実験 No. 予想不純物	結晶析出開始 時間 min.	収量 (率) g (%)
1	1 重亜硫酸ソーダ	45	12.4 (63)
2	3 加熱重合物	15	14.6 (74)
3	6 —————	15	15.6 (79)
4	塩析物 食塩等	60	12.5 (64)

上の結果よりM.  $\omega$ . S酸の製造時に重亜硫酸ソーダを過剰に使用したり温度を75°C以上加熱して得たものは不良である。塩析分離した第二製品もカップリングに使用出来る。

(3) 醋酸ソーダ及び反応温度の影響 0.05モルの M- $\omega$ -S 酸を最適条件で造り分離し、醋酸ソーダと反応温度を第4表の如く変え他の条件は(2)と同一にしてカップリングを行つた後、苛性ソーダ6.5gを添加し、30分間に沸点迄昇温し、更に1時間煮沸し加水分解後、冷却、析出するアミノ・アゾベンゾール・パラ・スルホン酸ソーダの量を乾燥秤量により比較した。

第4表 (理論収量14.95g)

実験	醋酸ソーダ	反応温度	結晶析出開始時間 min	加水分解生成物 収量g (率%)	生成物色	母液酸性沈澱 g
1	14	0~3	35	12 (80)	黄	0.8
2	9	"	30	12.5 (83)	黄	1.9
3	7	"	—	9.5 (64)	黄	2.5
4	2	0~2	40	9.3 (63)	紫	2.3
5	2	7~8	—	5.4 (37)	紫	2.5

実験3と5は結晶析出なし、分析:

試料 0.1194g (黄実験1)	芒硝 0.0430g	Na 11.39%
0.1559g (黄実験3)	0.0548g	11.38%
0.1508g (紫実験5)	0.0292g	6.27%
$C_{13}H_{11}N_3 (SO_3Na)_2$	Na 計算値	11.09%
$C_{13}H_{11}N_3 (SO_3H)SO_3Na$	"	5.85%

上の結果より醋酸ソーダ7g以上使用時はデナトリウム塩が析出し2g程度使用時にはモノナトリウム塩が析出する。4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -デスルホン酸を濾別分離する目的には醋酸ソーダは13.5gを使用した時濾過が容易である。温度は0~3°Cが良く時間は3時間が良い。

(4) 最適条件 スルファニール酸21g、苛性ソーダ4.3g、水150ccに加熱溶解、冷却後亜硝酸ソーダ7.8gを水50ccに溶解して添加後、濃塩酸21.2ccと氷水60g中に滴下ジアゾ化する。最適条件で0.1モルのメチル・アニン- $\omega$ -スルホン酸ソーダを造り(風乾或は濾別のまゝ)水100ccに30°Cで溶解し、0°Cに冷却後醋酸ソーダ27gを加え攪拌下に上記ジアゾ溶液を20分間に注加すれば初め黄色、30~45分後金属光沢の褐色の細針状晶が析出し始める0°Cに3時間攪拌後吸引濾過し低温乾燥すれば36.9g(88%)の粗製品が得られる。母液(約400cc)に90gの食塩を添加すれば7.2gの第二製品が得られる。

以上カップリングの実験で生成物を純粋に単離する事困難(再結晶加熱等で分解)で眞の収率は決定出来ぬが次の加水分解の結果より推定する時90%近くカップリングする。

### Ⅲ 加水分解

4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -デスルホン酸の加水分解は酸による分解はあるが亜硫酸塩、ホルマリンの回収を期待し得るアルカリ加水分解を研究した。使用苛性ソーダは95%純度であつた。

(1) 苛性ソーダ量の影響 4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -デスルホン酸のモノナ

トリウム塩(分子量393) 19.65g(0.05モル)を水200ccに第5表記載の苛性ソーダを使用し、20分に沸点迄昇温し、更に30分煮沸分解放冷後吸引濾別、水100ccより再結晶し、乾燥精製品を秤量して収量とした。

第5表 (理論収量14.95g)

実験 No.	苛性ソーダ		粗収量(率)		精製品収量(率)	
	g	(%)	g	(%)	g	(%)
1	3	(1.5)	8.5	(56)	7.35	(49.2)
2	6	(3)	11.9	(79)	9.27	(62.0)
3	8	(4)	11.6	(78)	9.70	(64.8)
4	10	(5)	12.5	(84)	10.87	(72.8)
5	12	(6)	18.0	(120)	10.62	(71.0)
6	14	(7)	16.0	(107)	9.65	(64.5)

上の結果より苛性ソーダは10gが適当である。

(2) 液量の影響 苛性ソーダを6.6g使用水の量を第6表実験1~4迄の如く変え他の条件は(1)の実験と同一にした。

(3) 加熱時間の影響 4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -デスルホン酸のデナトリウム塩(分子量410) 21g(0.05モル)を水170cc、苛性ソーダ10gに溶解20分間に沸点迄昇温した後第6表実験5~8迄の如く煮沸時間を変え、冷却後吸引濾過、水100ccより再結晶し、乾燥精製品を秤量し収量とした。

第6表 (理論収量14.95g)

実験 No.	水量 倍量		苛性 ソーダ %	収量(率)		実験 No.	反応時間 min	再結晶収量(率)	
	g			g	(%)			g	(%)
1	320	18	2	10.0	(67)	5	20	13.0	(87)
2	210	10	3	11.2	(75)	6	30	14.0	(93)
3	160	8	4	11.7	(78)	7	150	12.7	(85)
4	110	5	6	12.1	(81)	8	210	12.0	(80)

上の結果より水量は8倍量以下濾別困難となる故170ccが最適である。煮沸時間は30分が最適である。又第6表5~8と1~4の実験を通覧すると加水分解原料たる4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -デスルホン酸はデナトリウム塩がモノナトリウム塩より常に純度が高い事がわかり、醋酸ソーダを多量にカップリングの時に使用するが良い。

(4) 最適条件 4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -デサルホン酸のデナトリウム塩21g(或はカップリング生成物吸引濾過物42%含水量のもの36g)水170cc(或は155cc)と苛性ソーダ10gと共に20分間に沸点迄加熱し更に30分煮沸し、冷却後析出する結晶を吸引濾過し、水100ccより再結晶すれば14gの純アミノアゾベンゾールスルホン酸ソーダ(93%)

が得られる。

分析: 試料 0.0995g 芒硝 0.0235g  
 $\text{Na}$  実験値 7.65%  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$   $\text{Na}$  計算値 7.69%

Ⅳ. カップリングと加水分解を直結する法 以上の実験結果より中間生成物は濾別のみで精製乾燥の必要は認められぬ。次にカップリング生成物を濾別せず直ちに苛性ソーダを添加し加熱加水分解をする実験を行つた。0.1モルのアニリンを最適条件でホルマリン・重亜硫酸ソーダ化合物と縮合せしめたメチル・アニリン- $\omega$ -スルホン酸ソーダを吸引濾別しこれにスルフェニール酸21gのチアゾ化した液と最適条件でカップリングして得られる4-メチルアミノ・アゾベンゾール-4', $\omega$ -デスルホン酸ソーダを含む液に苛性ソーダ21gを加え20分に沸点迄昇温し、更に30分煮沸し冷却後析出する黄色針状晶を吸引濾過し、水200ccより再結晶すれば21gの純アミノ・アゾベンゾール・パラ・スルホン酸ソーダが得られる(70%,アニリンに対し) 分析:

試料 0.1152g 0.1035g 芒硝 0.0267g 0.0329g  
 $\text{Na}$  実験値 7.51% 7.48%  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$   $\text{Na}$  計算値 7.69%

#### V. 塩酸による加水分解

4-メチル・アミノアゾベンゾール4'- $\omega$ -スルホン酸ソーダ4.9g (0.012モル) 濃塩酸12.5g (32.7%) と水100ccと加熱し30分間に90°C迄昇温した後同温度に30分反応せしめると肉色に変りガスの発生がとまる、冷却後吸引濾過、水洗、乾燥すれば2.9g(83%)の遊離酸が得られる。これを炭酸ソーダの計算量と水25ccより再結晶すれば2.7g(72%)のアミノ・アゾベンゾールパラ・スルホン酸ソーダを得る。分析:

試料 0.1141g 芒硝 0.0245g  $\text{Na}$  実験値 6.96%  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$   $\text{Na}$  計算値 7.69%

#### 總 括

- (1) アニリンにホルマリン、重亜硫酸ソーダを反応せしめメチル・アニリン- $\omega$ -スルホン酸ソーダを造り、これにスルフェニール酸をカップリングした4-メチルアミノ・アゾベンゾール4', $\omega$ -デスルホン酸ソーダを経てアミノ・アゾベンゾール・パラ・スルホン酸ソーダを製造する各階段を詳細に検討した。
- (2) 縮合の収率は粗製品で100%, カップリングの収率は粗製品で最高88%, 加水分解の収率は精製品で最高93%であつた。
- (3) カップリングと加水分解を直結すれば収率70%であつた(アニリンに対し)

第1報のパラトルオールスルフェニール化法の最良連続操作の69%より更に良く原料のホルマリン、重亜硫酸ソーダも低廉である。従つて本酸の製法として最優秀と考える。

終りに実験は阿部行太君に、費用の一部は文部省科学研究費に負ふ所が多い明記して深謝の意を表したい。(昭和26年6月20日)

# 文 献

- 1) 西: 山大紀要工学 1, 29—36 (1950)
- 2) D.R.P.131860, Frdl.VI,872, (1897—1900)  
D.R.P.217935, Frdl,IX,302, (1908—1990)  
A.P. 2139325,C. II ,951 (1939)
- 3) H.Schiff: Ann.Chem. Pharm. Suppl. 3, 344.  
Pratesi: Gazz. Chim. 14, 355  
Tollens. B 17, 657 (1884); 18, 3298 (1885)  
Miller and Plöchl : B, 25. 2020 (1892)
- 4) D.R.P.132621 Frdl.VI 535 (1897~1900)
- 5) H.Bucherer and A.Schwalbe; B.39,2798 (1906)  
D.R.P. 157909, Frdl,VII777 (1900—1902)

## ON THE PREPARATION OF P-AMINOAZOBENZENESULPHONIC ACID (Part 2)

by

Tetsunosuke NISHI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

In continuation of the previous work on the preparation of P-aminoazobenzene-sulphonic acid, the following processes are investigated in the present paper;

- 1) Aniline is condensed with formaline into methylaniline- $\omega$ -sulphonic acid.
- 2) Sulfanilic acid is diazotized and coupled with methylaniline- $\omega$ -sulphonic acid.
- 3) The coupled product, 4-methylaminoazobenzene-4', $\omega$ -disulphonic acid, is hydrolysed by caustic soda.

# 正 誤 表

頁	行	(誤)	(正)
221	—6	熱	熱
223	7	重亜硫酸ソーダ	ア＝リン
232	11	ce	ce
232	—5	良くし水洗	良く水洗し
233	19	0,0181g	0.0181g
233	—1	分子式中N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub> , Cu: 9.54%, Na: 6.91%
236	5	C. Abt.	C. Abst.
247	26	$10^{-PH}-10^{-PH}=kC^N$	$10^{-PH}-10^{-PH}=kC^N$
247	29	Freundrich	Freundlich
257	—6	gY <sub>g</sub>	g/Y <sub>g</sub>
"	—1	振動	振幅
258	2	谷と	谷の
"	3	ビンの	ビンと
261	—2	2.I	2.16
"	—"	6.91	69.1
265	18, 22	輻	輻
"	30	curl	curl
"	31	$\frac{\partial}{\partial t} \text{curl}$	$\frac{\partial}{\partial t} \text{curl}$
266	31, 32	輻	輻
369	—18	$\alpha$ ＝素子間距離	(抹消する)
	16	(1.1)式中 $e^{j\alpha(\beta+m\cos\varphi)}$	$e^{j\alpha(\beta+m\cos\varphi)}$
	9	となるから (1.1)	となるから $\varphi=\pi/2$ の時は (1.1)
	4	電圧を $V_1$	電圧を $V_1$
	3	$V_2=$	$V_2=$
370	15	(2.7)	(2.1)
	—5	(2.2)式中 $e^{j(m\beta\sin-\varphi\beta)}$	$e^{j(m\alpha\sin\varphi-\beta)}$
371	5	(2.4)式中 $e^{jmd\cos\varphi-\beta}$	$e^{j(md\cos\varphi-\beta)}$
	10	(2.5)式中 $\cos(\frac{1}{2}\pi\cos\varphi)$	$\cos(\frac{1}{2}\pi\cos\varphi)$
372	1	$\pi/2$ 及 $3\pi/6$	$\pi/2$ 及 $3\pi/2$
	—14	$\partial_3 D_\varphi / \partial \varphi$ から	$\partial_3 D_\varphi / \partial \varphi = 0$ から
	—10	$\Sigma \sin(K\beta - \varphi)$ で	$\Sigma \sin(K\beta - \varphi) = 0$ で
374	—7	挿入 l, a	挿入し, a
	—2	$e^{\pm j\pi/3}$	$e^{\pm j\pi/3}$
375	3	(4.1)式中 $e^{j(0+\pi)}$	$e^{j(0+\pi)}$
	4	$W_c=1-$	$W_c=-1$
	7	(4.2)式中 $\pi\beta$ (3ヶ所)	$\pi/3$
	—17	Gが	G'が